

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN**(11)Publication number : 2002-308672****(43)Date of publication of application : 23.10.2002****(51)Int.Cl.**C04B 35/49
H01L 41/083
H01L 41/09
H01L 41/107
H01L 41/187
H01L 41/24**(21)Application number : 2001-364272****(71)Applicant : MURATA MFG CO LTD****(22)Date of filing : 29.11.2001****(72)Inventor : NADA KENICHI****OKADA KAZUNARI****KIDA MASATAKA****(30)Priority****Priority number : 2001032862 Priority date : 08.02.2001 Priority country : JP****(54) METHOD FOR MANUFACTURING PIEZOELECTRIC CERAMIC, PIEZOELECTRIC CERAMIC AND PIEZOELECTRIC CERAMIC DEVICE****(57)Abstract:**

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for manufacturing piezoelectric ceramics so that the calcination temperature can be suppressed low by using a solid phase method.

SOLUTION: In the method for manufacturing piezoelectric ceramics, lead titanate zirconate piezoelectric ceramics are obtained by synthesizing a piezoelectric ceramic material containing lead oxide powder, zirconium oxide powder and titanium oxide powder. In this method, a part of the lead oxide powder and the titanium oxide powder are mainly made to react to obtain lead titanate, and then the lead oxide powder not used for the above reaction, the zirconium oxide powder and the lead titanate are made to react to obtain the lead titanate zirconate.

LEGAL STATUS**[Date of request for examination] 21.10.2003****[Date of sending the examiner's decision of rejection]**

[Kind of final disposal of application other than
the examiner's decision of rejection or
application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2002-308672
(P2002-308672A)

(43) 公開日 平成14年10月23日 (2002. 10. 23)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード* (参考)
C 0 4 B 35/49		C 0 4 B 35/49	A 4 G 0 3 1
			Q
			R
H 0 1 L 41/083		H 0 1 L 41/22	A
41/09		41/18	1 0 1 D
審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 13 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号	特願2001-364272(P2001-364272)	(71) 出願人	000006231 株式会社村田製作所 京都府長岡京市天神二丁目26番10号
(22) 出願日	平成13年11月29日 (2001. 11. 29)	(72) 発明者	灘 研一 京都府長岡京市天神二丁目26番10号 株式 会社村田製作所内
(31) 優先権主張番号	特願2001-32862(P2001-32862)	(72) 発明者	岡田 一成 京都府長岡京市天神二丁目26番10号 株式 会社村田製作所内
(32) 優先日	平成13年2月8日 (2001. 2. 8)	(72) 発明者	木田 雅隆 京都府長岡京市天神二丁目26番10号 株式 会社村田製作所内
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 圧電セラミックの製造方法、圧電セラミック、および圧電セラミック素子

(57) 【要約】

【課題】 固相法を用いて、かつ焼成温度を低く抑えることができる圧電セラミックの製造方法を提供する。

【解決手段】 酸化鉛粉末、酸化ジルコニウム粉末、および酸化チタン粉末を含む圧電セラミック材料を合成してチタン酸ジルコン酸鉛系圧電セラミックを得る圧電セラミックの製造方法であって、主として、前記酸化鉛粉末の一部と前記酸化チタン粉末とを反応させてチタン酸鉛を得た後、未反応の前記酸化鉛粉末と前記酸化ジルコニウム粉末と前記チタン酸鉛とを反応させてチタン酸ジルコン酸鉛を得る。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 酸化鉛粉末、酸化ジルコニウム粉末、および酸化チタン粉末を含む圧電セラミック材料を合成してチタン酸ジルコン酸鉛系圧電セラミックを得る圧電セラミックの製造方法であって、

主として、前記酸化鉛粉末の一部と前記酸化チタン粉末とを反応させてチタン酸鉛を得た後、未反応の前記酸化鉛粉末と前記酸化ジルコニウム粉末と前記チタン酸鉛とを反応させてチタン酸ジルコン酸鉛を得ることを特徴とする圧電セラミックの製造方法。

【請求項2】 酸化鉛粉末と酸化チタン粉末とを反応させてチタン酸鉛を得る工程と、前記チタン酸鉛と酸化鉛粉末と酸化ジルコニウム粉末とを混合し、反応させてチタン酸ジルコン酸鉛を得る工程と、を含むことを特徴とする圧電セラミックの製造方法。

【請求項3】 前記圧電セラミック材料のうち、酸化ジルコニウム粉末の比表面積を x (m^2/g)、酸化チタン粉末の比表面積を y (m^2/g)としたとき、 $y \geq 1.218e^{0.117x}$ (ただし、 $x \geq 1$)を満たすことを特徴とする請求項1に記載の圧電セラミックの製造方法。

【請求項4】 前記チタン酸鉛を得る工程、または前記チタン酸ジルコン酸鉛を得る工程の少なくともいずれか一方に酸化ニオブ粉末を添加して反応させることを特徴とする請求項2に記載の圧電セラミックの製造方法。

【請求項5】 前記圧電セラミック材料に酸化ニオブ粉末が含まれることを特徴とする請求項3に記載の圧電セラミックの製造方法。

【請求項6】 粉碎後の前記圧電セラミック材料の比表面積が、粉碎前の前記圧電セラミック材料の比表面積の1.4倍以上になるように、前記圧電セラミック材料を粉碎することを特徴とする請求項1または請求項3に記載の圧電セラミックの製造方法。

【請求項7】 請求項1から請求項6のいずれかに記載の圧電セラミックの製造方法によって得られた、圧電セラミック。

【請求項8】 請求項7に記載の圧電セラミックに、電極を形成してなることを特徴とする圧電セラミック素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は圧電セラミック、特にチタン酸ジルコン酸鉛を主成分とする圧電セラミックの製造方法、および、それによって得られた圧電セラミック、ならびに圧電セラミック素子に関する。

【0002】

【従来の技術および発明が解決しようとする課題】従来より、アクチュエータやトランスなどの電子部品には、電気機械結合係数が高いチタン酸ジルコン酸鉛を主成

分とする圧電セラミックが用いられている。一般に、このチタン酸ジルコン酸鉛を合成するにあたっては、出発原料として、酸化鉛(PbO)粉末、酸化ジルコニウム(ZrO_2)粉末、および酸化チタン(TiO_2)粉末を秤量して混合・粉碎した後、熱処理を行うという固相法が採られている。熱処理時には、まず約500℃から、酸化鉛と酸化チタンが反応してチタン酸鉛(PbTiO_3)が生成され、次いでチタン酸鉛の生成途中である約600～700℃から、ジルコン酸鉛(PbZrO_3)が生成される。そして、約800～1000℃から、このチタン酸鉛とジルコン酸鉛が反応して、チタン酸ジルコン酸鉛($\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$)が得られている。

【0003】しかしながら、出発原料を混合し、熱処理する固相反応において、ジルコン酸鉛とチタン酸鉛とを反応させて、均一な結晶構造を有するチタン酸ジルコン酸鉛を得るためには、生成されたジルコン酸鉛を固溶させてチタン酸鉛と反応させる必要がある。したがって、一旦ジルコン酸鉛の生成が開始されてしまうと、ジルコン酸鉛の生成・固溶温度が高いために、結果的にチタン酸ジルコン酸鉛を得るための合成温度が上昇することになり、得られるチタン酸ジルコン酸鉛粒子の粒成長を促して粒子の粗大化が生じる。このため、チタン酸ジルコン酸鉛粒子の反応性が低下し、焼結温度が上昇してしまう。また、焼結温度が上昇することにより、チタン酸ジルコン酸鉛の焼成時に鉛成分の一部が揮発し、組成比ずれを生じてしまう。

【0004】そこで、チタン酸ジルコン酸鉛の低温焼結を目的として、特開平5-306122号には、鉛以外の構成元素のアルコキシドを加水分解して得られた単分散状複合酸化物の微粉末に鉛酸化物の粉末を添加混合し、熱処理することによって、中間化合物を生じることなく、直接チタン酸ジルコン酸鉛を得ることができるという技術が開示されている。

【0005】しかしながら、出発原料にアルコキシドを用いるという方法は、工程が煩雑になって手間がかかるうえ、出発原料自体のコストも高く、量産には向かないという問題点がある。そこで、固相法を用いて、かつ焼成温度を低く抑えることができる圧電セラミックの製造方法が求められている。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明は上記のような問題点を鑑みてなされたものである。本願第1の発明の圧電セラミックの製造方法は、酸化鉛粉末、酸化ジルコニウム粉末、および酸化チタン粉末を含む圧電セラミック材料を合成してチタン酸ジルコン酸鉛系圧電セラミックを得る圧電セラミックの製造方法であって、主として、前記酸化鉛粉末の一部と前記酸化チタン粉末とを反応させてチタン酸鉛を得た後、未反応の前記酸化鉛粉末と前記酸化ジルコニウム粉末と前記チタン酸鉛とを反応させてチタン酸ジルコン酸鉛を得ることを特徴とする。

【0007】また、本願第2の発明の圧電セラミックの製造方法は、酸化鉛粉末と酸化チタン粉末とを反応させてチタン酸鉛を得る工程と、前記チタン酸鉛と酸化鉛粉末と酸化ジルコニウム粉末とを混合し、反応させてチタン酸ジルコン酸鉛を得る工程とからなることを特徴とする。

【0008】このような製造方法にすることにより、チタン酸ジルコン酸鉛を合成する過程において、高温で熱処理する必要があるジルコン酸鉛の生成を抑制することができ、圧電セラミックを得るのに必要な熱処理温度を低く抑えることができる。さらに、上記のような製造方法によって得られるチタン酸ジルコン酸鉛は、反応性が向上されており、圧電セラミックとしたときの粒界に存在する未反応の酸化鉛を低減できることを本発明者らは見出した。

【0009】また、本願第3の発明の圧電セラミックの製造方法は、前記圧電セラミックの材料のうち、酸化ジルコニウム粉末の比表面積を x (m^2/g)、前記酸化チタン粉末の比表面積を y (m^2/g)としたとき、 $y \geq 1.218 e^{0.117x}$ (ただし、 $x \geq 1$)を満たすことが好ましい。

【0010】酸化チタン粉末および酸化ジルコニウム粉末の比表面積をこのような関係にすることによって、通常の粉碎、混合レベルで、鉛に対する酸化チタン粉末の反応性を、鉛に対する酸化ジルコニウム粉末の反応性に比べて相対的に高くすることができるので、 PbO 、 TiO_2 、および ZrO_2 を同時に合成しても、ジルコン酸鉛の生成を抑制することができる。すなわち、まずチタン酸鉛が合成され、次にジルコン酸鉛の生成が始まる前にチタン酸ジルコン酸鉛の生成が開始されるため、結果的にジルコン酸鉛の生成が抑制されるのである。

【0011】また、本願第4の発明の圧電セラミックの製造方法は、前記チタン酸鉛を得る工程、または前記チタン酸ジルコン酸鉛の得る工程の少なくともいずれか一方に酸化ニオブ粉末を添加して反応させることが好ましい。

【0012】さらに、本願第5の発明の圧電セラミックの製造方法は、前記圧電セラミック材料に酸化ニオブ粉末が含まれることが好ましい。

【0013】上記のような製造方法にすることによって、圧電セラミックを得るのに必要な熱処理温度を低くし、圧電セラミックとしたときの粒界に存在する未反応の酸化鉛を低減できるのに加え、圧電特性に優れた、特に電気機械結合係数、機械的品質係数、キュリー点の高い圧電セラミックを得ることができる。

【0014】また、鉛元素を含有する圧電セラミック中にニオブ元素が含まれる場合、Bサイト元素をあらかじめ仮焼しておくといった特殊な製造方法を用いる場合を除き、仮焼時に出発原料の鉛元素とニオブ元素とが選択的に反応を起こし、パイロクロア相を生じるが、上記の

ような製造方法をすることによって、このパイロクロア相による圧電セラミックへの悪影響もなくすることができる。以下、その理由について説明する。パイロクロア相とチタン酸ジルコン酸鉛のペロブスカイト相とが混在する仮焼粉末を成形して、焼成した場合、パイロクロア相とペロブスカイト相との収縮率が異なるため焼結体にクラックが生じる恐れがある。しかし、上記のような製造方法にすることにより、ペロブスカイト相が生成される温度に達するまでに、パイロクロア相を問題ないレベルまで消滅させ、パイロクロア相とペロブスカイト相とが混在することを防ぐことができる。その結果、焼結体の外観にクラックを生じない緻密な圧電セラミックを得ることができる。

【0015】また、本願第6の発明の圧電セラミックの製造方法においては、粉碎後の前記圧電セラミック材料の比表面積が、粉碎前の前記圧電セラミック材料の比表面積の1.4倍以上になるように、前記圧電セラミック材料を粉碎することが好ましい。

【0016】このような比表面積になるまで圧電セラミック材料を粉碎することによって、チタン酸ジルコン酸鉛を合成する際、 PbO 、 TiO_2 、および ZrO_2 を同時に合成しても、ジルコン酸鉛の生成を抑制することができる。すなわち、出発原料である酸化チタン粉末、酸化ジルコニウム粉末が本願第3の発明のような範囲になくても、これらを混合した圧電セラミック材料の比表面積が上記のようになるまで粉碎することによって、ジルコン酸鉛の生成が抑制できるものである。これは、酸化チタン粉末が酸化ジルコニウム粉末に比べて粉碎されやすいため、圧電セラミック材料の比表面積を上記のような範囲になるまで粉碎することによって、結果的に酸化チタン粉末と酸化ジルコニウム粉末との間に反応性の差が生じているためと考えられる。

【0017】また、本願第7の発明の圧電セラミックは、第1の発明から第6の発明のいずれかに記載の圧電セラミックの製造方法によって得られることを特徴とする。

【0018】また、本願第8の発明の圧電セラミック素子は、第7の発明に記載の圧電セラミックに、電極を形成してなることを特徴とする。

【0019】このような製造方法によって得られた圧電セラミックは、未反応の Pb 成分が少なく、圧電セラミック素子としたときの圧電特性を大幅に向上させることができる。また、上記圧電セラミックを用いた圧電セラミック素子は、その圧電セラミック素子に応じた圧電特性の大幅な向上を図ることができる。

【0020】

【発明の実施の形態】本発明の圧電セラミックの製造方法は、酸化鉛粉末と、酸化チタン粉末と、酸化ジルコニウム粉末とを含む圧電セラミック材料から、チタン酸ジルコン酸鉛を合成するにあたり、主として酸化鉛粉末と

酸化チタン粉末とを合成してチタン酸鉛を合成し、チタン酸鉛と酸化鉛粉末と酸化ジルコニウム粉末とを合成するという反応過程にすることによって、チタン酸ジルコニウム酸鉛が合成されるまでにジルコニウム酸鉛の生成を抑制したものである。なお、ジルコニウム酸鉛の生成は完全に抑制しなければならないというのではなく、若干量の生成があっても十分な効果が得られる。若干量とはチタン酸ジルコニウム酸鉛の合成過程に、XRD測定器によってパイクロア相のXRDピーク強度とチタン酸ジルコニウム酸鉛のXRDピーク強度とを同時に測定した場合、ジルコニウム酸鉛のXRDピーク強度がチタン酸ジルコニウム酸鉛のXRDピーク強度の約0.4倍以下である。

【0021】ここで、出発原料としての酸化鉛粉末は PbO 、 Pb_3O_4 等が挙げられるが、特に限定はしない。また、酸化チタン粉末はどのようなものを用いても構わないが、圧電セラミックとしたときの圧電特性が低下する恐れがあるため、その比表面積が $5\text{ m}^2/\text{g}$ 以上のものが好ましく、出発原料として酸化ジルコニウム粉末を同時に添加する場合は、酸化ジルコニウム粉末より反応性の高いものを用いることが好ましい。また、酸化ジルコニウム粉末はどのようなものを用いても構わないが、圧電セラミックとしたときの圧電特性が低下する恐れがあるため、その比表面積が $1\text{ m}^2/\text{g}$ 以上のものが好ましく、出発原料として酸化ジルコニウム粉末を同時に添加する場合は、酸化チタン粉末より反応性の低いものを用いることが好ましい。

【0022】また、本発明の圧電セラミックの製造方法においては、出発原料として酸化ジルコニウムを同時に添加する場合は、出発原料の酸化チタン粉末および酸化ジルコニウム粉末の比表面積を上記範囲とする代わりに、これらを含む圧電セラミック材料の粉碎前の比表面積を基準とし、この基準に対して粉碎後の圧電セラミック材料の比表面積が1.4倍以上となるようにしてもよい。なお、ここでいう比表面積の理論値とは以下の式によって算出したものを指す。

圧電セラミック材料の比表面積 = (酸化鉛粉末の比表面積 × 重量比) + (酸化チタン粉末の比表面積 × 重量比) + (その他の出発原料の比表面積 × 重量比)

また、本発明の圧電セラミックの製造方法において、酸化ジルコニウム粉末を出発原料として他の原料粉末と同時に添加する場合に限り、仮焼工程と焼成工程を連続して行ってもよい。その場合には、圧電セラミック材料にあらかじめバインダーを添加しておき、所望の形状に成形して熱処理することになる。

【0023】また、本発明の圧電セラミックの製造方法は、2成分系の $Pb(Zr, Ti)O_3$ 系の圧電セラミックだけに限らず、複合ペロブスカイト型酸化物を第3成分として固溶させた3成分系の圧電セラミックにも適用することができる。このような3成分系の圧電セラミ

ックとしては、例えば、 $Pb(Mn_{1/3}Sb_{2/3})(Zr, Ti)O_3$ 系、 $Pb(Co_{1/3}W_{1/3})(Zr, Ti)O_3$ 系等が挙げられるが、特にこれらに限定されるものではない。また、必要に応じて Pb の一部を Sr 、 Ba 、 La 、 Ca 等で置換したり、 SiO_2 、 Al_2O_3 等を添加してもよい。また、 Nb は添加物として添加してもよいが、複合ペロブスカイト型第3成分として、例えば、 $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})(Zr, Ti)O_3$ 系、 $Pb(Mn_{1/3}Nb_{2/3})(Zr, Ti)O_3$ 系、 $Pb(Co_{1/3}Nb_{2/3})(Zr, Ti)O_3$ 系とした場合は、特に優れた圧電特性を有する圧電セラミックとなる。

【0024】次に、本発明の圧電セラミックの製造方法を実施例を用いてさらに具体的に説明する。

【0025】

【実施例】(実施例1) 本実施例は請求項1に対応するものである。まず、出発原料として、 Pb_3O_4 (比表面積： $2\text{ m}^2/\text{g}$)、 TiO_2 (比表面積： $21\text{ m}^2/\text{g}$)、 ZrO_2 (比表面積： $24\text{ m}^2/\text{g}$)、 Cr_2O_3 (比表面積： $10\text{ m}^2/\text{g}$)の各粉末を

20 $Pb_{1.00}(Zr_{0.49}Ti_{0.51})O_3 + 1.0\text{ mol}\%Cr_2O_3$ となるように秤量し、ボールミルで粉碎、混合を行い、圧電セラミック材料とした。このときの圧電セラミック材料の比表面積は $10\text{ m}^2/\text{g}$ であった。得られた圧電セラミック材料を昇温速度 $2^\circ\text{C}/\text{min}$ で昇温し、 900°C で2時間保持して仮焼し、粉碎して得られた仮焼粉末にバインダーを添加して造粒した。次に、一辺が 15 mm で肉厚が 1 mm の正方形板に成形した後、焼成して焼結体を得た。さらに、得られた焼結体に分極用電極を形成し、 60°C の絶縁オイル中 3000 V で60分間分極処理をし、圧電セラミックとした。

【0026】ここで、上記のようにして得られた圧電セラミックの仮焼時に起こる反応と、生成される化合物を調べるために、上記組成の試料を複数用意し、所定の温度まで昇温した時点でその温度を3分間保持して、その試料のXRDピーク強度比を測定した。その結果を図1に示す。なお、各試料の仮焼においては、保持する仮焼温度以外はすべて同じ条件で実験を行った。また、比較例として、 TiO_2 粉末 (比表面積： $5\text{ m}^2/\text{g}$)、 ZrO_2 粉末 (比表面積： $24\text{ m}^2/\text{g}$)とした以外は上記方法と同様にしてXRDピーク強度比を測定したものを図2に示す。

【0027】また、上記圧電セラミックを得るにあたり、焼成温度を変動させ、それぞれの温度で3時間焼成したときの焼結密度および電気機械結合係数を測定し、それぞれ図3、図4に示した。

(実施例2) 本実施例は請求項2に対応するものである。まず、 Pb_3O_4 (比表面積： $2\text{ m}^2/\text{g}$)、 TiO_2 (比表面積： $5\text{ m}^2/\text{g}$)、 ZrO_2 (比表面積： $24\text{ m}^2/\text{g}$)、 Cr_2O_3 (比表面積： $10\text{ m}^2/\text{g}$)の各粉末を

$\text{Pb}_{1.00}(\text{Zr}_{0.49}\text{Ti}_{0.51})\text{O}_3 + 1.0\text{mol}\%\text{Cr}_2\text{O}_3$ となるように秤量した。このうち、 ZrO_2 を除く粉末を出発原料としてボールミルで粉碎、混合して混合物とし、この混合物を昇温速度 $2^\circ\text{C}/\text{min}$ で昇温し、 700°C で2時間保持して仮焼し、未反応の酸化鉛を含む PbTiO_3 を合成した。次いで、この未反応の酸化鉛を含む PbTiO_3 を粉碎し、 ZrO_2 粉末を加えて昇温速度 $2^\circ\text{C}/\text{min}$ で昇温し、 900°C で2時間保持して再度仮焼し、粉碎して得られた仮焼粉末にバインダーを添加して造粒した。次に、一辺が 15mm で肉厚が 1mm の正

【0028】ここで、実施例1と同様に、焼結密度および電気機械結合係数を測定し、それぞれ図3、図4に示した。

【0029】(実施例3)本実施例は請求項3および請求項7に対応するものである。実施例1と同様の組成の圧電セラミックにおいて、酸化チタン粉末と酸化ジルコニウム粉末の比表面積を変動させた。この酸化チタン粉末と酸化ジルコニウム粉末とを用いて、チタン酸ジルコン酸鉛を合成する過程におけるジルコン酸鉛の生成の有無を調べ、さらに得られた圧電セラミックの電気機械結合係数を測定した。なお、チタン酸ジルコン酸鉛を合成する過程におけるジルコン酸鉛の生成の有無の確認方法、および圧電セラミックの製造方法については実施例1と同様とした。その結果を表1および図5に示す。また、本発明の範囲外となる試料については、表1中では*印、図5中では×印で示している。なお、参考のため

【0030】

【表1】

10

20

30

40

50

試料番号	出発原料の比表面積(m^2/g)		PbZrO_3 の生成	焼成温度($^\circ\text{C}$)	電気機械結合係数(%)
	ZrO_2	TiO_2			
1	1	5	無	1150	36
2	12	21	無	1150	37
3	12	5	無	1150	38
4	12	52	無	1150	40
5	12	78	無	1150	42
6	12	111	無	1150	43
*7	24	5	有	1150	30
8	24	21	無	1150	39
9	24	52	無	1150	42
10	24	78	無	1150	43
11	24	111	無	1150	44
*12	32	21	有	1150	32
13	32	52	無	1150	44
14	32	78	無	1150	45
15	32	111	無	1150	46
*16	38	52	有	1150	33
17	38	111	無	1150	46
*18	50	21	有	1150	29
*19	50	52	有	1150	31
*20	50	78	有	1150	32
*21	50	111	有	1150	34
比較例	24	5	有	1250	37
比較例	24	5	有	1100	25

*印は本発明の範囲外

【0031】表1および図5に示すように、酸化ジルコニウム粉末の比表面積 x と酸化チタン粉末の比表面積 y との関係が $y \geq 1.218e^{0.117x}$ かつ、 $x \geq 1$ の範囲にあるものは、酸化チタン粉末と、酸化ジルコニウム粉末とを出発原料として同時に添加し、仮焼しても、チタン酸ジルコン酸鉛を合成する過程において、ジルコン酸鉛が生成していないことがわかる。また、上記範囲にある酸化チタン粉末および酸化ジルコニウム粉末を用いて作製した圧電セラミックは、その焼成温度を低減できることがわかる。

【0032】ここで、請求項3において、酸化ジルコニウム粉末の比表面積 x と酸化チタン粉末の比表面積 y との関係を $y \geq 1.218e^{0.117x}$ かつ、 $x \geq 1$ に限定した理由を説明する。請求項3において、 $y \geq 1.218e^{0.117x}$ としたのは、試料番号7、12、16、18～21のように、酸化チタン粉末の比表面積と酸化ジルコニウム粉末の比表面積との関係が、図4における $y = 1.218e^{0.117x}$ を示すグラフの右下側の領域に位置する($y < 1.218e^{0.117x}$)場合は、チタン酸ジルコン酸鉛を合成する過程において、ジルコン酸鉛が生成され、圧電セラミックの焼成温度が高く好ましくないからである。

【0033】また、 $x \geq 1$ としたのは、 $y \geq 1.218e^{0.117x}$ の範囲内にあっても、 $x < 1$ の場合は、出発原料である酸化ジルコニウム粉末、が粗粒のためチタン酸ジルコン酸鉛の合成が阻害され、好ましくないからである。

【0034】(実施例4)本実施例は請求項4に対応するものである。まず、 Pb_2O_3 (比表面積： $2\text{m}^2/\text{g}$) TiO_2 (比表面積： $5\text{m}^2/\text{g}$)、 ZrO_2 (比表面積： $24\text{m}^2/\text{g}$)、 Nb_2O_5 (比表面積： $5\text{m}^2/\text{g}$) MnCO_3 (比表面積： $20\text{m}^2/\text{g}$)の各粉末を用

意した。これらの原料を、

$Pb_{1.00}((Mn_{1/3}Nb_{2/3})_{0.10}Zr_{0.49}Ti_{0.41})O_3$ となるように秤量した。このうち、 ZrO_2 を除く粉末を出発原料としてボールミルで粉碎、混合して混合物とした。この混合物を昇温速度 $2^\circ C/min$ で昇温し、 $700^\circ C$ で2時間保持して仮焼した。このとき、酸化鉛の一部は反応せずに残っている。次に、未反応の酸化鉛を含む $PbTiO_3$ を粉碎し、 ZrO_2 を加えて昇温速度 $2^\circ C/min$ で昇温し、 $900^\circ C$ で2時間保持して再度仮焼した後、粉碎して仮焼粉末を得た。次にこの仮焼粉末にバインダーを添加して造粒し、一辺が $15mm$ で肉厚が $1mm$ の正方形にプレス成形した後、焼成して焼結体を得た。さらに、得られた焼結体に分極用電極を形成し、 $60^\circ C$ の絶縁オイル中 $3000V$ で60分間分極処理をし、圧電セラミックとした(試料23)。また、 ZrO_2 の比表面積を $24m^2/g$ 、 TiO_2 の比表面積を $21m^2/g$ とした以外、上記と同様の方法で作製した圧電セラミックを作製した(試料24)。

【0035】一方、出発原料および組成を試料23と同じにし、これを全て一度にボールミルで粉碎し、混合して混合物とした。この混合物を昇温速度 $2^\circ C/min$ で昇温し、 $900^\circ C$ で2時間保持して仮焼し、粉碎して得*

試料番号	組成式	出発原料の比表面積(m^2/g)		仮焼温度($^\circ C$)	焼成温度($^\circ C$)	焼成密度(g/cm^3)	電気機械結合係数(%)	焼結体のクラック発生有無(1000 $^\circ C$ で仮焼)
		ZrO_2	TiO_2					
23	$Pb_{1.00}((Mn_{1/3}Nb_{2/3})_{0.10}Zr_{0.49}Ti_{0.41})O_3$	24	5	1000	1100	7.83	40	無
24	$Pb_{1.00}((Mn_{1/3}Nb_{2/3})_{0.10}Zr_{0.49}Ti_{0.41})O_3$	24	21	1000	1100	7.86	44	無
25	$Pb_{1.00}((Mg_{1/3}Nb_{2/3})_{0.10}Zr_{0.49}Ti_{0.41})O_3$	24	5	900	1100	7.82	45	無
26	$Pb_{1.00}((Co_{1/3}Nb_{2/3})_{0.10}Zr_{0.49}Ti_{0.41})O_3$	24	5	950	1100	7.85	51	無
27	$Pb_{1.00}((Zr_{0.5}Ti_{0.5})_{0.10}Zr_{0.49}Ti_{0.41})O_3+0.06molNb$	24	5	950	1100	7.87	52	無
比較例1	$Pb_{1.00}((Mn_{1/3}Nb_{2/3})_{0.10}Zr_{0.49}Ti_{0.41})O_3$	24	5	1150	1100	7.83	35	有
比較例2	$Pb_{1.00}((Zr_{0.5}Ti_{0.5})_{0.10}Zr_{0.49}Ti_{0.41})O_3+0.03molHf$	24	5	—	1100	7.83	32	無

【0038】試料23～27ともに、Nbを含まない比較例2よりも電気機械結合係数(K_p)が優れていることがわかる。また、Nbを含む場合でも請求項2を満たす試料23～27についてはパイロクロア相が問題ないレベルに消滅する温度が低く、ペロブスカイト相の生成時に実質的にパイロクロア相が存在していないため、焼結体にクラックが発生していないことがわかる。このため、焼成温度が $1100^\circ C$ と低い場合でもパイロクロア相とペロブスカイト相とが実質的に混在していないため高い焼結密度を保ち、電気機械結合係数(K_p)も高いことがわかる。一方、Nbを含むが請求項2の範囲外である比較例1についてはパイロクロア相が問題ないレベルにまで消滅する温度が高く、焼結する際にパイロクロア相とペロブスカイト相とが実質的に混在しているため、焼結密度及び電気機械結合係数(K_p)が試料23～27よりも劣り、焼結体にクラックが発生している。

【0039】(実施例5)本実施例は請求項5に対応するものである。まず、出発原料として TiO_2 (比表面積: $21m^2/g$)、 ZrO_2 (比表面積: $24m^2/g$)、 Pb_2O_3 (比表面積: $2m^2/g$)、 Nb_2O_5 (比表面積: $5m^2/g$)、 Cr_2O_3 (比表面積: $10m^2/g$)の各粉末を $Pb_{1.00}\{(Cr_{1/3}Nb_{2/3})_{0.10}Zr_{0.49}Ti_{0.41}\}O_3$ となるように秤量し、ボールミルで粉碎、混合を行い、圧電セラミック材料とした。この時の圧電セラミック材料の比表面積は $10m^2/g$ であった。得られた圧電セラミック材料を昇温速度 $2^\circ C/min$ で昇温し、 $900^\circ C$ で2時間保持して仮焼し、粉碎して得られた仮焼粉末にバインダーを添加して造粒した。次に一辺が $15mm$ で肉厚が $1mm$ の正方形に成形した後、焼成して焼結体を得た。さらに、得られた焼結体に分極用電極を形成し、 $60^\circ C$ の絶縁オイル中 $3000V$ で60分間分極処理をし、圧電セラミックとした。

* 得られた仮焼粉末にバインダーを添加して造粒したこと以外は試料23と同様にして圧電セラミックを作製し比較例1とした。また、 Pb_2O_3 、 TiO_2 、 ZrO_2 以外の原料として、 $MnCO_3$ と Nb_2O_5 とを含む場合以外に、 $Mg(OH)_2$ (比表面積: $20m^2/g$)と Nb_2O_5 (比表面積: $5m^2/g$)とを含む場合(試料25)、 $CoCO_3$ (比表面積: $100m^2/g$)と Nb_2O_5 (比表面積: $5m^2/g$)とを含む場合(試料26)、及び Nb_2O_5 (比表面積: $5m^2/g$)のみを含む場合(試料27)のそれぞれについて、表2に示す組成式を満たすように秤量し、それ以外は試料23と同様の方法で圧電セラミックを作製した。また、実施例2で作製したNbを含まない試料を比較例2とした。

【0036】ここで、試料23～27、比較例1及び比較例2の圧電セラミックの焼成温度を $1100^\circ C$ とし、3時間焼成したときの焼結密度、及び電気機械結合係数(K_p)を測定した。さらに、圧電セラミック素子の焼結体におけるクラック発生有無を目視により観察した。その結果を表2に示す。

【0037】

【表2】

$Ti_{0.49}Zr_{0.49}\}O_3$ となるように秤量し、ボールミルで粉碎、混合を行い、圧電セラミック材料とした。この時の圧電セラミック材料の比表面積は $10m^2/g$ であった。得られた圧電セラミック材料を昇温速度 $2^\circ C/min$ で昇温し、 $900^\circ C$ で2時間保持して仮焼し、粉碎して得られた仮焼粉末にバインダーを添加して造粒した。次に一辺が $15mm$ で肉厚が $1mm$ の正方形に成形した後、焼成して焼結体を得た。さらに、得られた焼結体に分極用電極を形成し、 $60^\circ C$ の絶縁オイル中 $3000V$ で60分間分極処理をし、圧電セラミックとした。

【0040】ここで上記のようにして得られた圧電セラミックの仮焼時に起こる反応と、生成される化合物を調べるために、上記組成の試料を複数用意し、所定の温度まで昇温した時点でその温度を3分間保持して、その試料のXRDピーク強度比を測定した。その結果を図6に示す。なお、各試料においては、保持する仮焼温度以外は全て同じ条件で実験を行った。また、比較例として、請求項5の範囲外である TiO_2 粉末(比表面積: $5m^2/g$)、 ZrO_2 粉末(比表面積: $24m^2/g$)とした以外は上記方法と同様にしてXRDピーク強度比を測定したものを図7に示す。

【0041】図6に示す実施例においては、 $PbZrO$

」が若干生成されるが、問題ない程度にしか発生していないため、低温からPZTが生成されることがわかる。また、パイロクロア相についても若干生成されるが、低温で問題ない程度にまで消滅していることがわかる。一方、図7に示す比較例においては、 PbZrO_3 が1000℃という高温になるまで存在するため、PZTの合成される温度も高くなることがわかる。また、パイロクロア相の生成についても、高温になるまで存在することがわかる。

【0042】(実施例6)本実施例は請求項5に対応するものである。まず、出発原料として TiO_2 、 ZrO_2 、 Pb_3O_4 (比表面積: $2\text{m}^2/\text{g}$)、 Nb_2O_5 (比表面積: $5\text{m}^2/\text{g}$)、 Cr_2O_3 (比表面積: $10\text{m}^2/\text{g}$)の各粉末を用意し、この出発原料のうち TiO_2 及び ZrO_2 の比表面積が表3 (試料28~35)の組み合わせとなるようにした。そして、これらの出発原料を $\text{Pb}_{1.00}\{(\text{Cr}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{Ti}_{0.49}\text{Zr}_{0.49}\}\text{O}_3$ となるように秤量し、ボールミルで粉碎、混合を行い、圧電セラミック材料とした。

【0043】また、 Pb_3O_4 、 TiO_2 、 ZrO_2 以外の出発原料として、 MnCO_3 (比表面積: $20\text{m}^2/\text{g}$)と Nb_2O_5 (比表面積: $5\text{m}^2/\text{g}$)とを含む場合、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (比表面積: $20\text{m}^2/\text{g}$)と Nb_2O_5 (比表面積: $5\text{m}^2/\text{g}$)とを含む場合、 CoCO_3 (比表面積: $100\text{m}^2/\text{g}$)と Nb_2O_5 (比表面積: $5\text{m}^2/\text{g}$)とを含む場合、及び Nb_2O_5 (比表面積: $5\text{m}^2/\text{g}$)のみを含む場合とを用意し、かつ TiO_2 及び ZrO_2 の比表面積が表3 (試料36~58)の組み合わせ

となるようにしたものを、表3に示す組成式を満たすように秤量し、ボールミルで粉碎、混合を行い、圧電セラミック材料とした。さらに、本実施例で作製した出発原料にNbを含まないものを比較例とした。

【0044】上記組成の試料を複数用意し、所定の温度まで昇温し、その温度で3分間保持して、上記試料のパイロクロア相(XRDで 33° 付近)のXRDピーク強度とペロブスカイト相(XRDで 44° 付近)のXRDピーク強度を測定し、パイロクロア相が問題ないレベルまで消滅する温度を調べた。続いて、各圧電セラミック材料を昇温速度 $2^\circ\text{C}/\text{min}$ で昇温し、表3に示すパイロクロア相が問題ないレベルまでに消滅する温度で2時間保持して仮焼し、粉碎して得られた仮焼粉末にバインダを添加して造粒した。次に、一辺が15mmで肉厚が1mmの正方形に成形した後、1100℃で3時間焼成した時の焼結密度、及び電気機械結合係数(Kp)を測定した。また、得られた焼結体に分極用電極を形成し、60℃の絶縁オイル中3000Vで60分間の分極処理をして圧電セラミック素子とした。この圧電セラミック素子の焼結体におけるクラック発生有無を目視により観察した。これらの結果を表3に示す。特に、 Pb_3O_4 、 TiO_2 、 ZrO_2 以外の出発原料として、 MnCO_3 と Nb_2O_5 とを含む試料のうち、試料40及び試料41については、各温度のパイロクロア相とペロブスカイト相とXRDピーク強度の変化を調べ、図8及び図9に示す。

【0045】

【表3】

試料 番号	組成	出発原料の 比表面積(m ² /g)		パイロクロア相 の消滅完了温度 (°C)	焼成 温度 (°C)	焼結 密度 (g/cm ³)	電気機械 結合係数 (%)	焼結体のクラック 発生有無 (950°Cで仮焼)
		ZrO ₂	TiO ₂					
28	Pb _{1.00} ((Cr _{1/3} Nb _{2/3}) _{0.09} Zr _{0.48} Ti _{0.48})O ₃	1	5	1000	1100	7.83	53	無
*29	Pb _{1.00} ((Cr _{1/3} Nb _{2/3}) _{0.09} Zr _{0.48} Ti _{0.48})O ₃	24	5	1050	1100	7.78	48	無
30	Pb _{1.00} ((Cr _{1/3} Nb _{2/3}) _{0.09} Zr _{0.48} Ti _{0.48})O ₃	24	21	850	1100	7.85	54	無
31	Pb _{1.00} ((Cr _{1/3} Nb _{2/3}) _{0.09} Zr _{0.48} Ti _{0.48})O ₃	24	78	800	1100	7.87	56	無
*32	Pb _{1.00} ((Cr _{1/3} Nb _{2/3}) _{0.09} Zr _{0.48} Ti _{0.48})O ₃	38	52	1050	1100	7.79	49	無
33	Pb _{1.00} ((Cr _{1/3} Nb _{2/3}) _{0.09} Zr _{0.48} Ti _{0.48})O ₃	38	111	950	1100	7.88	57	無
*34	Pb _{1.00} ((Cr _{1/3} Nb _{2/3}) _{0.09} Zr _{0.48} Ti _{0.48})O ₃	50	21	1050	1100	7.77	48	無
*35	Pb _{1.00} ((Cr _{1/3} Nb _{2/3}) _{0.09} Zr _{0.48} Ti _{0.48})O ₃	50	78	1050	1100	7.80	50	無
36	Pb _{1.00} ((Mn _{1/3} Nb _{2/3}) _{0.10} Zr _{0.46} Ti _{0.41})O ₃	1	5	950	1100	7.82	41	無
37	Pb _{1.00} ((Mn _{1/3} Nb _{2/3}) _{0.10} Zr _{0.46} Ti _{0.41})O ₃	12	5	950	1100	7.83	41	無
38	Pb _{1.00} ((Mn _{1/3} Nb _{2/3}) _{0.10} Zr _{0.46} Ti _{0.41})O ₃	12	21	920	1100	7.85	42	無
39	Pb _{1.00} ((Mn _{1/3} Nb _{2/3}) _{0.10} Zr _{0.46} Ti _{0.41})O ₃	12	52	900	1100	7.86	43	無
*40	Pb _{1.00} ((Mn _{1/3} Nb _{2/3}) _{0.10} Zr _{0.46} Ti _{0.41})O ₃	24	5	1150	1100	7.83	—	有
41	Pb _{1.00} ((Mn _{1/3} Nb _{2/3}) _{0.10} Zr _{0.46} Ti _{0.41})O ₃	24	21	1000	1100	7.85	42	無
42	Pb _{1.00} ((Mn _{1/3} Nb _{2/3}) _{0.10} Zr _{0.46} Ti _{0.41})O ₃	24	52	1000	1100	7.87	44	無
*43	Pb _{1.00} ((Mn _{1/3} Nb _{2/3}) _{0.10} Zr _{0.46} Ti _{0.41})O ₃	32	21	1150	1100	7.85	—	有
44	Pb _{1.00} ((Mn _{1/3} Nb _{2/3}) _{0.10} Zr _{0.46} Ti _{0.41})O ₃	32	52	1050	1100	7.87	45	無
45	Pb _{1.00} ((Mn _{1/3} Nb _{2/3}) _{0.10} Zr _{0.46} Ti _{0.41})O ₃	32	78	950	1100	7.88	46	無
*46	Pb _{1.00} ((Mn _{1/3} Nb _{2/3}) _{0.10} Zr _{0.46} Ti _{0.41})O ₃	38	52	1150	1100	7.85	—	有
47	Pb _{1.00} ((Mn _{1/3} Nb _{2/3}) _{0.10} Zr _{0.46} Ti _{0.41})O ₃	38	111	950	1100	7.89	46	無
*48	Pb _{1.00} ((Mn _{1/3} Nb _{2/3}) _{0.10} Zr _{0.46} Ti _{0.41})O ₃	50	21	1150	1100	7.86	—	有
*49	Pb _{1.00} ((Mn _{1/3} Nb _{2/3}) _{0.10} Zr _{0.46} Ti _{0.41})O ₃	50	52	1150	1100	7.86	—	有
*50	Pb _{1.00} ((Mn _{1/3} Nb _{2/3}) _{0.10} Zr _{0.46} Ti _{0.41})O ₃	50	78	1100	1100	7.87	—	有
*51	Pb _{1.00} ((Mg _{1/3} Nb _{2/3}) _{0.10} Zr _{0.46} Ti _{0.41})O ₃	24	5	950	1100	7.81	43	無
52	Pb _{1.00} ((Mg _{1/3} Nb _{2/3}) _{0.10} Zr _{0.46} Ti _{0.41})O ₃	24	21	900	1100	7.83	47	無
*53	Pb _{1.00} ((Ca _{1/3} Nb _{2/3}) _{0.10} Zr _{0.46} Ti _{0.41})O ₃	24	5	900	1100	7.82	48	無
54	Pb _{1.00} ((Ca _{1/3} Nb _{2/3}) _{0.10} Zr _{0.46} Ti _{0.41})O ₃	24	21	850	1100	7.86	52	無
*57	Pb _{1.00} (Zr _{0.54} Ti _{0.46})O ₃ +0.08molNb	24	5	1000	1100	7.85	60	無
58	Pb _{1.00} (Zr _{0.54} Ti _{0.46})O ₃ +0.08molNb	24	21	950	1100	7.88	64	無
比較例	Pb _{1.00} (Zr _{0.54} Ti _{0.46})O ₃ +0.03molMn	24	5	—	1100	7.83	32	無
比較例	Pb _{1.00} (Zr _{0.54} Ti _{0.46})O ₃ +0.03molMn	24	21	—	1100	7.86	35	無

*印は本発明の範囲外

【0046】まず、試料28～58から分かるように、ZrO₂とTiO₂の比表面積の割合が請求項3の範囲を満たす試料の方が、請求項3の範囲を満たしていない試料よりも優れた焼結密度及び電気機械結合係数が得られることがわかる。また、請求項3の範囲を満たしていない試料であっても、Nbを含まない比較例に比べて焼結密度及び電気機械結合係数が優れている点が見られる。

【0047】また、Pb₃O₄、TiO₂、ZrO₂以外の出発原料として、Cr₂O₃とNb₂O₅を含む場合(試料28～35)は、一旦パイロクロア相が生成されても、素体が焼結され収縮し始める温度になる前にパイロクロア相が消滅する性質を有しているため、焼結体にクラックが生じることはないが、非常に低温でパイロクロア相が消滅している点が見られる。一方、Pb₃O₄、TiO₂、ZrO₂以外の出発原料として、MnCO₃とNb₂O₅を含んだ場合(試料36～50)は、パイロクロア相が多量に生じ、素体が焼結され収縮し始める温度を超えてもパイロクロア相が残存するため、クラックが生じやすい。この場合、試料36～50から分かるように、ZrO₂とTiO₂の比表面積の割合が請求項3の範囲を満たす試料は、パイロクロア相が問題ないレベルまで消滅する温度も低く、ペロブスカイト相の生成時に実質的にパイロクロア相が存在していないため、焼結体のクラックも発生していないことが分かる。一方、ZrO₂とTiO₂の比表面積の割合が請求項3の範囲を満たして

いない試料は、パイロクロア相が問題ないレベルにまで消滅する温度が1100°C以上と高く、圧電セラミック素子の焼結体にはクラックがはっきりと確認される。

【0048】また、同じ昇温条件でXRDピーク強度を測定した図8及び図9を見ると、ZrO₂とTiO₂の比表面積の割合が請求項3の範囲を満たす試料41の方は請求項3の範囲を満たしていない試料40よりも低い温度でパイロクロア相が問題ない程度にまで消滅しており、かつパイロクロア相とペロブスカイト相が実質的に混在していないことがわかる。

【0049】また、それぞれの原料においても、ZrO₂とTiO₂の比表面積の割合が請求項3の範囲を満たす試料の方が、ZrO₂とTiO₂の比表面積の割合が請求項3の範囲を満たしていない試料よりもパイロクロア相が問題ないレベルまでに消滅する温度が低く、パイロクロア相とペロブスカイト相とが実質的に混在しないため、高い焼結密度を保つことができ、電気機械結合係数(Kp)も高いことがわかる。

【0050】(実施例7)本実施例は請求項6および請求項7に対応するものである。組成および酸化チタン粉末と酸化ジルコニウム粉末との比表面積の組み合わせが実施例3の試料番号7、12の圧電セラミック材料において、粉碎前の比表面積の理論値を算出した。次に、ボールミルによる粉碎の時間を変えて、圧電セラミック材料の比表面積を変動させ、それぞれ粉碎後の比表面積を

測定した。さらに、この圧電セラミック材料からチタン酸ジルコン酸鉛を合成する過程において、ジルコン酸鉛の生成の有無を調べ、得られた圧電セラミックの電気機械結合係数を調べた。なお、チタン酸ジルコン酸鉛を合成する過程におけるジルコン酸鉛の生成の有無、および圧電セラミックの製造方法については実施例1と同様と*

試料 番号	圧電セラミック材料の物性				PbZrO ₃ の生成	焼成 温度 (°C)	電気機械 結合係数 (%)
	出発原料の 比表面積(m ² /g)		粉砕前の 比表面積	粉砕後の 比表面積			
	ZrO ₂	TiO ₂	(m ² /g)	(m ² /g)			
*59	24	5	7	9	有	1250	33
60	24	5	7	10	無	1150	38
61	24	5	7	20	無	1150	42
*62	32	21	10	12	有	1250	34
63	32	21	10	14	無	1150	40
64	32	21	10	25	無	1150	45

*印は本発明の範囲外

【0052】表4に示すように、圧電セラミック材料の比表面積を粉砕前に比べ1.4倍以上となるまで粉砕したものをを用いた場合は、酸化チタン粉末と、酸化ジルコニウム粉末とを出発原料として同時に添加し、仮焼しても、チタン酸ジルコン酸鉛を合成する過程において、ジルコン酸鉛が生成していないことがわかる。また、上記範囲にある圧電セラミック材料を用いて作製した圧電セラミックは、その焼成温度を低減でき、高い電気機械結合係数が得られていることがわかる。なお、圧電セラミック材料の比表面積を粉砕前に比べ1.4倍以上となるまで粉砕したものをを用いたものは、酸化チタン粉末と酸化ジルコニウム粉末とが請求項3に記載の範囲外にあったとしても、チタン酸ジルコン酸鉛を合成する過程において、ジルコン酸鉛が生成しない。

【0053】一方、試料番号59、62のように、酸化チタン粉末と酸化ジルコニウム粉末とが請求項3に記載の範囲外にあり、かつ圧電セラミック材料の比表面積を粉砕前に比べ1.4倍未満となるようにしか粉砕しなかった場合は、チタン酸ジルコン酸鉛を合成する過程において、ジルコン酸鉛が生成してしまい、その焼成温度を低減することができない。

【0054】ここで、実施例1のようにして得られる圧電セラミックの焼成温度を変動させ、それぞれの温度で3時間焼成したときの焼結密度および電気機械結合係数を測定し、それぞれ図3、図4に示した。

【0055】図3、図4に示すように、実施例1、実施例2、実施例7、および比較例の焼結密度、電気機械結合係数の値と焼成温度との関係から、ジルコン酸鉛を生成させないようにしてチタン酸ジルコン酸鉛を合成した圧電セラミックは、チタン酸ジルコン酸鉛の合成時にジルコン酸鉛が生成した圧電セラミックに比べ、良好な電気機械結合係数を実現しつつ、その焼成温度を大幅に低減できることがわかる。

【0056】(実施例8)本実施例は請求項8に対応する一実施例である。以下、本発明の圧電セラミック素子として、圧電フィルタについて説明する。なお、図10

した。その結果を表5に示す。また、表5における試料番号60について、実施例1、実施例2と同様に焼結密度および電気機械結合係数を測定し、それぞれ図3、図4に示している。

【0051】

【表4】

は本実施例の圧電フィルタを構成する積層体の分解斜視図、図11は本実施例の圧電フィルタの概略斜視図を示す。まず、出発原料として、Pb₃O₄ (比表面積: 2 m²/g)、TiO₂ (比表面積: 78 m²/g)、ZrO₂ (比表面積: 32 m²/g)、Cr₂O₃ (比表面積: 10 m²/g)、Sb₂O₃ (比表面積: 10 m²/g)を用意した。この出発原料を

$Pb(Zr_{0.47}Ti_{0.53})O_3 + 1 \text{ wt} \% Cr_2O_3 + 2 \text{ wt} \% Sb_2O_3$

となるように秤量して、ボールミルで湿式混合を行い、混合粉末を得た。この混合粉末を850℃2時間で仮焼し、得られた仮焼粉末にバインダー溶液を加えてセラミックスラリーとした。このセラミックスラリーをシート状に成形して乾燥し、セラミックグリーンシートを得た。さらに図10のように、セラミックグリーンシート2a上に所望のパターンの内部電極ペースト3aを印刷したものを積層して積層体1aとし、1050℃3時間で焼成して積層焼結体とした。次に、内部電極に電気的に接続するように、この積層焼結体の表面に分極用電極を形成し、絶縁オイル中60℃で1時間分極処理を行った。その後、積層焼結体を所定の大きさに切断して圧電フィルタとした。

【0057】図11に示すように、本発明の圧電フィルタ10は、圧電セラミック層2と内部電極層3とが交互に積層されており、全体として四角柱形状の積層焼結体1を形成している。また、それぞれの内部電極層3は積層焼結体1の同一側面上に引き出されており、それぞれの内部電極層3に電気的に接続するように積層焼結体の長手方向に沿って2つの外部電極4が形成されている。

【0058】なお、本発明の圧電セラミック素子を上記のような圧電フィルタとして適用すれば、フィルタ帯域を大きくすることができる。

【0059】(実施例9)本実施例は請求項8に対応する一実施例である。以下、本発明の圧電セラミック素子として、圧電トランスについて説明する。なお、図12は本発明の圧電トランスの一部切り欠き斜視図を示す。

まず、出発原料として、 Pb_3O_4 (比表面積: $2\text{ m}^2/\text{g}$)、 TiO_2 (比表面積: $52\text{ m}^2/\text{g}$)、 ZrO_2 (比表面積: $24\text{ m}^2/\text{g}$)、 SnO_2 (比表面積: $5\text{ m}^2/\text{g}$)、 Sb_2O_3 (比表面積: $10\text{ m}^2/\text{g}$)を用意した。この出発原料を

$Pb((Sn_{1/3}Sb_{2/3})_{0.10}Zr_{0.45}Ti_{0.45})O_3$ となるように秤量して、ボールミルで湿式混合を行い、混合粉末を得た。この混合粉末を 800°C 2 時間で仮焼し、得られた仮焼粉末にバインダー溶液を加えてセラミックスラリーとした。このセラミックスラリーを長方形のシート状に成形して乾燥し、セラミックグリーンシートとした後、それぞれ対向する方向へ引き出されるようにセラミックグリーンシートの一端側に内部電極ペーストを印刷したものを積層して積層体とし、 1060°C 3 時間で焼成して圧電セラミック層 2 と内部電極 3 との積層体である積層焼結体 1 とした。次に、各内部電極 3 に接続するように、この積層焼結体 1 の表面に第 1 外部電極 4 a 及び第 2 部外部電極 4 b を積層焼結体 1 の対向である側面上に形成した。さらに、第 1, 2 外部電極 4 a, 4 b が形成されたのと長手方向でみて反対側の端面に第 3 外部電極 4 c を形成した。次に、第 1, 2 外部電極間で厚み方向に分極した後、第 1, 2 外部電極 4 a, 4 b と第 3 外部電極 4 c との間で長手方向に分極し、本発明の圧電トランス 20 とした。

【0060】ここで、上記のようにして得られた圧電トランスと、比較例として、 TiO_2 (比表面積: $5\text{ m}^2/\text{g}$)、 ZrO_2 (比表面積: $24\text{ m}^2/\text{g}$) を出発原料に用いた圧電トランスとを用意し、6 W 出力時における発熱温度を測定した。その結果、比較例の圧電トランスでは発熱による温度上昇が 50°C であったのに対し、本実施例の圧電トランスでは発熱による温度上昇が 37°C であり、上昇温度の 26% もの低減が実現できた。したがって、本発明の圧電セラミック素子を上記のような圧電トランスとして適用すれば、発熱特性を低く抑えられることがわかる。

【0061】(実施例 10) 本実施例は請求項 8 に対応する一実施例である。以下、本発明の圧電セラミック素子として、圧電アクチュエータについて説明する。なお、図 13 は本発明の圧電アクチュエータの概略断面図を示す。まず、出発原料として、 Pb_3O_4 (比表面積: $2\text{ m}^2/\text{g}$)、 TiO_2 (比表面積: $21\text{ m}^2/\text{g}$)、 ZrO_2 (比表面積: $12\text{ m}^2/\text{g}$)、 $SrCO_3$ (比表面積: $5\text{ m}^2/\text{g}$) を用意した。この出発原料を

$Pb_{0.98}Sr_{0.02}(Zr_{0.45}Ti_{0.55})O_3$ となるように秤量して、ボールミルで湿式混合を行い、混合粉末を得た。この混合粉末を 800°C 2 時間で仮焼し、得られた仮焼粉末にバインダー溶液を加えてセラミックスラリーとした。このセラミックスラリーをシート状に成形して乾燥し、所望のパターンの内部電極ペーストを印刷したものを積層して積層体とし、 1020°C 3

時間で焼成して圧電セラミック層と内部電極とを積層した積層焼結体とした。次に、内部電極に電気的に接続するように、この積層焼結体の表面に分極用電極を形成し、絶縁オイル中 60°C で 1 時間分極処理を行った。その後、積層焼結体を所定の大きさに切断して圧電アクチュエータとした。

【0062】図 13 に示すように、本発明の圧電アクチュエータ 30 は、圧電セラミック層 2 と内部電極 3 とが交互に積層されており、内部電極 3 が積層焼結体 1 の対向する側面に引き出されており、それぞれ外部電極 4 と電気的に接続するような構造になっている。

【0063】ここで、上記のようにして得られた圧電アクチュエータと、比較例として、 TiO_2 (比表面積: $21\text{ m}^2/\text{g}$)、 ZrO_2 (比表面積: $32\text{ m}^2/\text{g}$) を出発原料に用いた圧電アクチュエータとを用意し、圧電定数 d_{31} を測定した。その結果、比較例の圧電トランスでは d_{31} が $200 \times 10^{-12}/\text{mV}$ であったのに対し、本実施例の圧電アクチュエータでは d_{31} が $210 \times 10^{-12}/\text{mV}$ であり、圧電定数の 5% もの向上が実現できた。したがって、本発明の圧電セラミック素子を上記のような圧電アクチュエータとして適用すれば、その変位量を大きくできることがわかる。

【0064】

【発明の効果】本発明の圧電セラミックの製造方法を用いれば、チタン酸ジルコン酸鉛を合成する過程において、ジルコン酸鉛の生成を抑制することができるので、圧電セラミックの焼成温度を低減することができ、かつ圧電セラミックの電気機械結合係数を大幅に向上させることができる。

【0065】また、本発明の圧電セラミック、ならびにこれを用いた圧電セラミック素子を用いれば、圧電セラミック素子の諸特性を大幅に向上させることができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】チタン酸ジルコン酸鉛の合成過程における、実施例 1 の各化合物の XRD ピーク強度比を示すグラフ。

【図 2】チタン酸ジルコン酸鉛の合成過程における、比較例の各化合物の XRD ピーク強度比を示すグラフ。

【図 3】実施例 1、実施例 2、実施例 7 および比較例における、圧電セラミックの焼成温度と焼結密度との関係を示すグラフ。

【図 4】実施例 1、実施例 2、実施例 7 および比較例における、圧電セラミックの焼成温度と電気機械結合係数との関係を示すグラフ。

【図 5】チタン酸ジルコン酸鉛の合成過程における、酸化チタン粉末および酸化ジルコニウム粉末の比表面積とジルコン酸鉛の生成との関係を示すグラフ。

【図 6】酸化ニオブ粉末を添加したチタン酸ジルコン酸鉛の合成過程における、実施例 5 の各化合物の XRD ピーク強度比を示すグラフ。

【図 7】酸化ニオブ粉末を添加したチタン酸ジルコン酸

鉛の合成過程における、実施例5の比較例の各化合物のXRDピーク強度比を示すグラフ。

【図8】実施例6における、試料番号40のバイロクロア相及びペロブスカイト相のXRDピーク強度と仮焼温度との関係を示すグラフ。

【図9】実施例6における、試料番号41のバイロクロア相及びペロブスカイト相のXRDピーク強度と仮焼温度との関係を示すグラフ。

【図10】実施例8の圧電フィルタを構成する積層体を示す分解斜視図

【図11】実施例8の圧電フィルタを示す概略斜視図

【図12】実施例9の圧電トランスを示す一部切り欠き斜視図

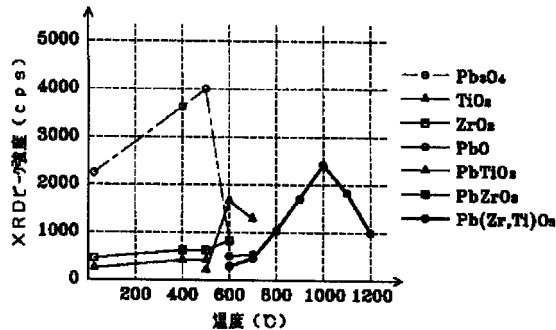
【図13】実施例10の圧電アクチュエータを示す概略断面図

*

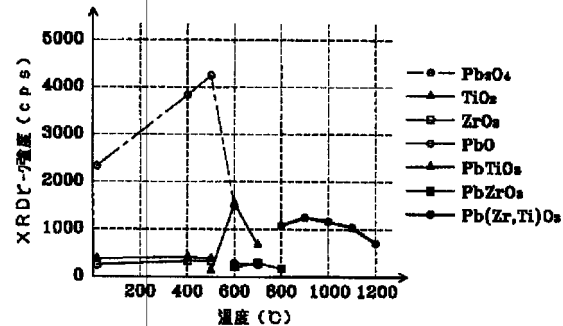
*【符号の説明】

- | | |
|--------|--------------|
| 1 | 積層焼結体 |
| 1 a | 積層体 |
| 2 | 圧電セラミック層 |
| 2 a | セラミックグリーンシート |
| 3 | 内部電極 |
| 3 a | 内部電極ペースト |
| 4 | 外部電極 |
| 4 a | 第1外部電極 |
| 10 4 b | 第2外部電極 |
| 4 c | 第3外部電極 |
| 10 | 圧電フィルタ |
| 20 | 圧電トランス |
| 30 | 圧電アクチュエータ |

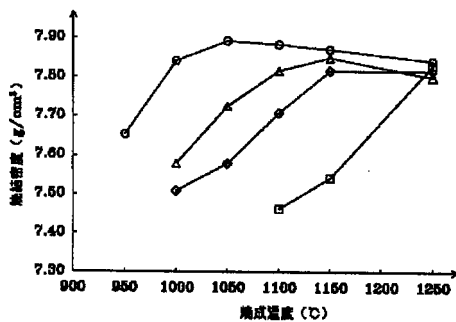
【図1】



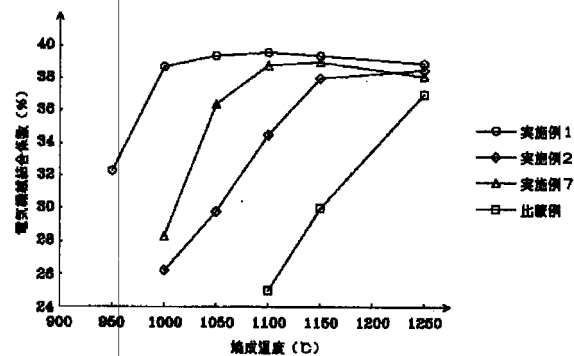
【図2】



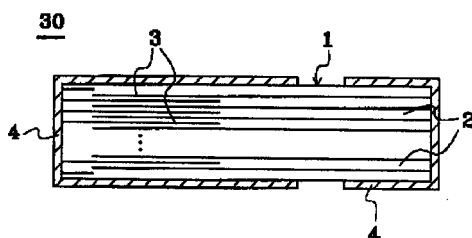
【図3】



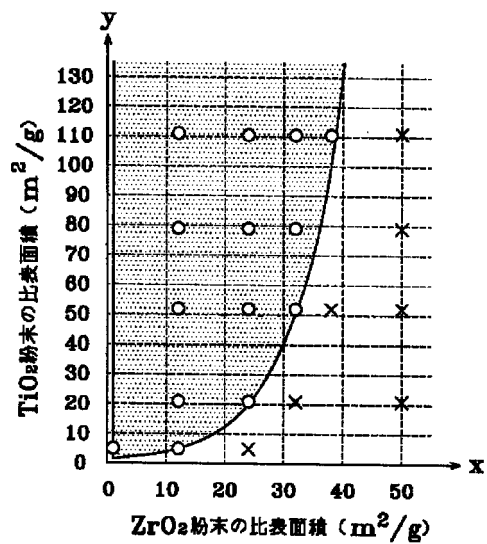
【図4】



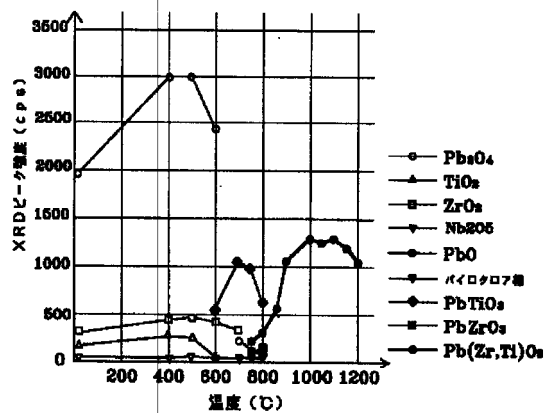
【図13】



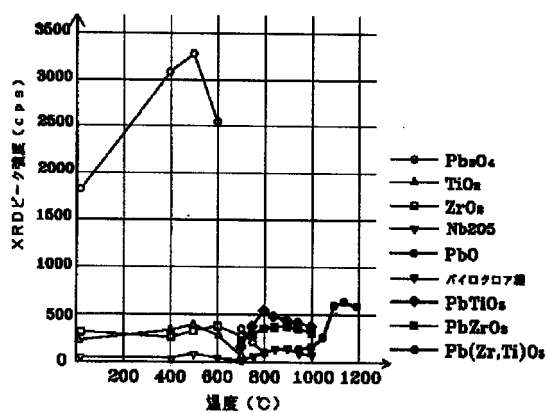
【図5】



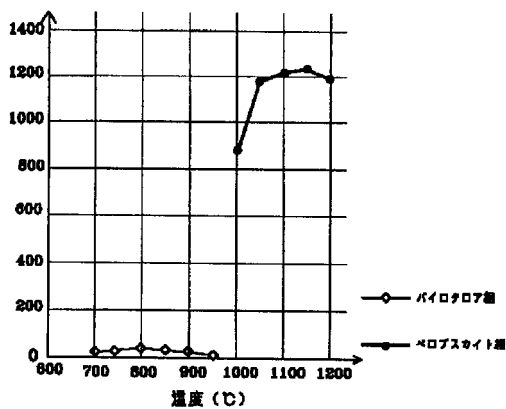
【図6】



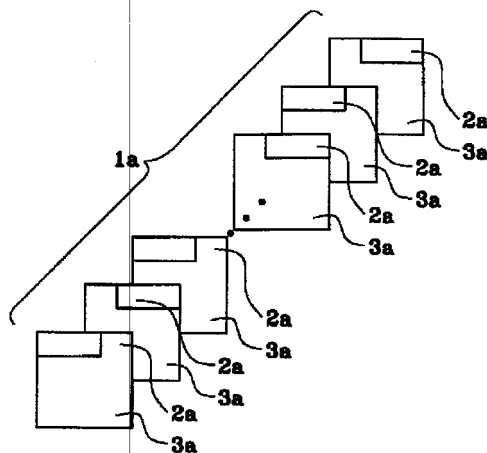
【図7】



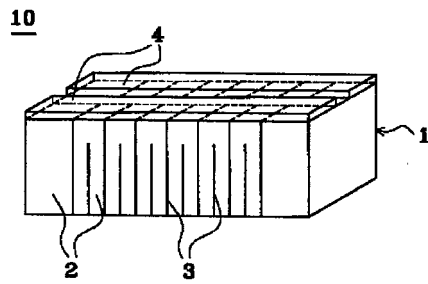
【図9】



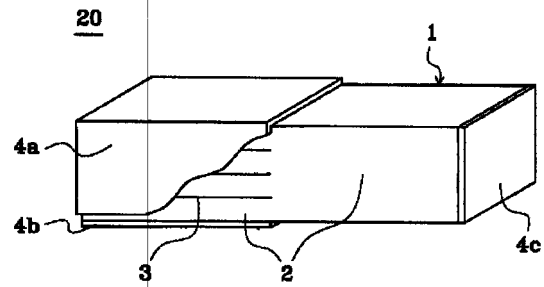
【図10】



【図11】



【図12】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷

識別記号

H 0 1 L 41/107
41/187
41/24

F I

H 0 1 L 41/08

テーマコード(参考)

A
U
S

Fターム(参考) 4G031 AA11 AA12 AA14 AA16 AA19
AA32 BA10 GA01 GA05